

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

PTO 03-5318

Japanese Kokai Patent Application  
No. Hei 4[1992]-7142

RESIN-COATED METALLIC BODY

Hitoshi Shirato and Seiichi Enomoto

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
WASHINGTON, D.C. SEPTEMBER 2003  
TRANSLATED BY THE RALPH MCELROY TRANSLATION COMPANY

JAPANESE PATENT OFFICE  
PATENT JOURNAL (A)  
KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 4[1992]-7142

Int. Cl. <sup>5</sup> :	B 32 B 15/08
Sequence No. for Office Use:	7148-4F
Filing No.:	Hei 2[1990]-111031
Filing Date:	April 25, 1990
Publication Date:	January 10, 1992
No. of Claims:	1 (Total of 4 pages)
Examination Request:	Not filed

RESIN-COATED METALLIC BODY

[Jushi hihuku kinzokutai]

Inventors:	Hitoshi Shirato Seiichi Enomoto
Applicant:	Sekisui Chemical Co., Ltd.

[There are no amendments to this patent.]

Claim

A resin-coated metallic body, characterized by the fact that in a resin-coated metallic body in which a vinyl chloride group resin coating layer is melt-coated via an adhesive layer on the surface of a metal, a composition of an adhesive layer of a thermoplastic resin with a melt index (190°C, a load of 2.16 kg) of 0.01 or more and less than 5 and a coating layer of a vinyl chloride group resin with a degree of polymerization of 400 or more and less than 1,300 is used.

## Detailed explanation of the invention

### Industrial application field

The present invention pertains to a resin-coated metallic body in which a vinyl chloride group resin coating layer is laminated via an adhesive layer on the surface of a metal.

### Prior art

Resins have been coated on the surface of metals to prevent corrosion.

For example, Japanese Kokai Patent Application No. Sho 60[1985]-224523 presents a method for manufacturing a compounded tube in which an adhesive is spread on the outer peripheral resin tube surface formed in advance, said resin tube is inserted into a metallic tube, the metallic tube is contracted in the diameter direction, and said metallic tube and the resin tube are adhered.

Also, as an example of an apparatus for manufacturing such a coated metallic body, an apparatus, which molds a metallic sheet into a circular tube and cylindrically extrusion-coats a molten resin on its inner surface, and a bias thickness regulator are presented in Japanese Kokai Patent Application No. Sho 62[1987]-198447.

As a resin used in such a coating, a vinyl chloride group resin is often used since it is excellent in chemical resistance, corrosion resistance, water resistance, etc., and inexpensive.

### Problems to be solved by the invention

However, if a vinyl chloride group resin is coated on a metal, since said vinyl chloride group resin does not display adhesion to metal, said vinyl chloride group resin and the metal cannot be strongly adhered.

The present invention considers this situation, and its objective is to provide a resin-coated metallic body of a vinyl chloride group resin and a metal which has a uniform layer thickness and has a strong adhesion.

### Means to solve the problems

The resin-coated metallic body of the present invention is characterized by the fact that in a resin-coated metallic body in which a vinyl chloride group resin coating layer is melt-coated via an adhesive layer on the surface of a metal, it is composed of an adhesive layer of a thermoplastic resin with a melt index (190°C, a load of 2.16 kg) of 0.01 or more and less than 5 and a coating layer of a vinyl chloride group resin with a degree of polymerization of 400 or more and less than 1,300.

## Operation

With the use of a thermoplastic resin with a melt index (190°C, a load of 2.16 kg) of 0.01 or more and less than 5 as an adhesive layer and a vinyl chloride group resin with a degree of polymerization of 400 or more and less than 1,300 as a coating layer, the molten state of the combined adhesive layer and the coating layer is improved, and they are strongly adhered in a uniform state to the metal surface.

## Application example

Next, an application example of the present invention will be explained.

In the resin-coated metallic body of the present invention, a thermoplastic resin and a vinyl chloride group resin are melt-coated on the surface of a metal, and the coating layer of the vinyl chloride group resin is laminated via the adhesive layer of the thermoplastic resin on said metal surface.

As the metal, various metal materials such as aluminum, steel, and copper can be used. The surface of these metals is subjected to pretreatments such as degreasing, acid washing, and blasting, so that impurities and stains which hinder the adhesion are removed.

The vinyl chloride group resin is at least one selected from vinyl chloride resin, vinyl chloride-vinyl acetate copolymer, ethylene-vinyl chloride-vinyl acetate copolymer, and ethylene-vinyl chloride copolymer and has a degree of polymerization of 400 or more and less than 1,300. The degree of polymerization is especially preferably 500 or more and less than 1,100. If the degree of polymerization is less than 400, though the moldability is improved, the mechanical properties and the chemical properties are lowered which is not preferable. On the other hand, if the degree of polymerization is 1,300 or more, the moldability deteriorates, which is not preferable. Also, stabilizers, working aids, lubricants, impact resistance enhancers, etc., generally used in a vinyl chloride group resin may be added, if needed.

The thermoplastic resin is a resin having adhesion to the metal and the vinyl chloride group resin, and its melt index is 0.01 or more and less than 5. As such a thermoplastic resin, any thermoplastic resin type or hot melt type resin may be used as long as it exhibits an adhesion to the vinyl chloride group resin and the metal.

Specifically, ethylene-vinyl acetate copolymer, ethylene-ethyl acrylate copolymer, saturated polyester, nylon-11, nylon-12, nylon-12, 12, polyamide copolymer, acrylonitrile-butadiene copolymer, polypropylene, thermoplastic polyurethane, etc., and resins in which functional groups are introduced into them can be used. Also, thermoplastic resins in which polar functional groups such as a silanol group, epoxy group, carboxyl group, amino group, and mercapto group are introduced into resins with a low polarity such as polyolefin, SEBS (styrene-ethylene-butadiene-styrene copolymer), SEPS

(styrene-ethylene-propylene-styrene copolymer), SBS (styrene-butylene-styrene copolymer), and SBR (styrene-butadiene rubber) can be used. Furthermore, a hot melt adhesive type in which a tackifier, wax, etc., are added to the above-mentioned resins and a type in which a vinyl chloride group resin is mixed with these resins can be mentioned.

However, among these resins, a crystalline saturated polyester resin, a polyamide group resin, a hot melt adhesive type, etc., generally have a low melt viscosity, and most of them have a melt index of 5 or more. For this reason, in such a case, the melt index can be adjusted to 0.01 or more and less than 5 by taking measures such as ① an addition of an inorganic filler such as metal, metal oxide, glass, carbon, ceramic, and inorganic salt, ② an increase of the molecular weight by a partial crosslinking, and ③ a mixture of a thermoplastic resin with a high melt viscosity.

As a method for forming the adhesive layer of the thermoplastic resin and the coating layer of the vinyl chloride group resin on the metal surface, the thermoplastic resin and the vinyl chloride group resin can be coated on the metal surface by coextrusion. As the coextrusion coating method, three methods: ① a method that melt-joins them in front of a mold (feed block method), ② a method that melt-joins them in a mold (multi-manifold method), and ③ a method that extracts each from a mold and joins them when coating (dual slot method) are considered. In method ① (feed block method), the difference in the melt viscosity between the resins appears very distinctly in each layer thickness of the adhesive layer, and a uniform layer thickness is very difficult to obtain. Also, in method ③ (dual slot method), even if the melt viscosity difference between the vinyl chloride group resin and the thermoplastic resin is large, a uniform layer thickness of each layer can be obtained. However, considerable intermingling of the molecular chains at the boundary face of the coating layer and the adhesive layer cannot be expected, and a strong adhesion cannot be obtained. For this reason, it is preferable to extrusion-coat an intended resin-coated metallic body by method ② (multi-manifold method).

Next, detailed examples of the method for manufacturing the resin-coated metallic body and comparative examples are shown.

#### First detailed example

A metallic hoop material was bent, and its sides were welded, so that a circular tube with a true circular cross-section was manufactured. Then, a vinyl chloride group resin and a thermoplastic resin were melt-joined at a mold temperature of 185°C, and said resin was continuously coextrusion-coated on the inner peripheral surface of the metallic tube, so that a resin-coated metallic tube was obtained.

As the thermoplastic resin, an ethylene-vinyl acetate copolymer (made by Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd., trade name: VMX-L, melt index = 0.1) was used.

As the vinyl chloride group resin, a mixture of a vinyl chloride resin (made by Tokuyama Sekisui Kogyosha, trade name: Toceesu[transliteration] SLP-540, degree of polymerization: 540) at 100 parts by weight, a tin group stabilizer at 3 parts by weight, a lubricant at 1 part by weight, and an impact resistance enhancer at 2 parts by weight was used.

The resin-coated metallic tube obtained in this manner had a tube diameter of 80 mm, the thickness of the thermoplastic resin layer of the adhesive layer was 0.4-0.5 mm, and the thickness of the vinyl chloride group resin layer of the coating layer was 1.5-1.6 mm and almost uniform in the peripheral direction of the tube. The initial adhesion was evaluated by measuring the shear strength of the resin-coated metallic tube. Also, the warm water adhesion was evaluated by measuring the shear strength after immersing for 100 h into warm water at 60°C. As a result, the initial adhesion was 52.3 kg/cm<sup>2</sup>, and the warm water adhesion was 46.9 kg/cm<sup>2</sup>.

#### Second detailed example

Similarly to the above-mentioned first detailed example except for using a composition with a melt index of 0.08 obtained by mixing a saturated polyester resin (made by Toyo Boseki K.K., trade name: Bylon GM400, melt index: 17) at 100 parts by weight and an inorganic filler Aerosil (made by Nippon Aerosil K.K., trade name: A300) at 18 parts by weight as the thermoplastic resin, a resin-coated metallic tube was manufactured.

The resin-coated metallic tube obtained in this manner had a tube diameter of 80 mm, the thickness of the thermoplastic resin layer of the adhesive layer was 0.5 mm, and the thickness of the vinyl chloride group resin layer of the coating layer was 1.4-1.5 mm and almost uniform in the peripheral direction of the tube. The initial adhesion was 62.1 kg/cm<sup>2</sup>, and the warm water adhesion was 53.2 kg/cm<sup>2</sup>.

#### Third detailed example

Similarly to the above-mentioned first detailed example except for using an ethylene-vinyl chloride copolymer (Tosoh Corporation, trade name: Ryuron[transliteration] E-650, degree of polymerization: 650) as the vinyl chloride group resin, a resin-coated metallic tube was manufactured.

The resin-coated metallic tube obtained in this manner had a tube diameter of 80 mm, the thickness of the thermoplastic resin layer of the adhesive layer was 0.5-0.6 mm, and the thickness of the vinyl chloride group resin layer of the coating layer was 1.4-1.5 mm and almost uniform in the peripheral direction of the tube. The initial adhesion was 57.8 kg/cm<sup>2</sup>, and the warm water adhesion was 51.5 kg/cm<sup>2</sup>.

### Comparative example

Similarly to the above-mentioned second detailed example except for not adding the Aerosil as a component of the adhesive layer, a resin-coated metallic tube was manufactured.

In the resin-coated metallic tube obtained in this manner, the thermoplastic resin and the vinyl chloride group resin were difficult to uniformly coextrude, and the thickness was severely biased.

### Effect of the invention

As mentioned above, according to the present invention, since the molten state of the combined adhesive layer and coating layer is improved and they are strongly adhered in a uniform state on the metal surface, a resin-coated metallic body with excellent adhesive strength can be obtained.



⑫ 公開特許公報(A) 平4-7142

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>

B 32 B 15/08

識別記号

1 0 2 A

庁内整理番号

7148-4F

⑭ 公開 平成4年(1992)1月10日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 樹脂被覆金属体

⑯ 特 願 平2-111031

⑰ 出 願 平2(1990)4月25日

⑱ 発 明 者 白 土 齊 大阪府三島郡島本町百山2番2号

⑲ 発 明 者 榎 本 聖 一 大阪府三島郡島本町百山2番2号

⑳ 出 願 人 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

PTO 2003-5318

S.T.I.C. Translations Branch

明 細 書

1. 発明の名称

樹脂被覆金属体

2. 特許請求の範囲

- 1) 金属表面に、接着層と、該接着層を介して塩化ビニル系樹脂の被覆層とが溶融被覆された樹脂被覆金属体であって、

メルトインデックス(190℃、荷重2.16kg)が0.01以上5未満である熱可塑性樹脂の接着層と、重合度400以上1300未満の塩化ビニル系樹脂の被覆層とからなることを特徴とする樹脂被覆金属体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、金属表面に接着層を介して塩化ビニル系樹脂の被覆層が積層された樹脂被覆金属体に関するものである。

(従来の技術)

従来より、腐食防止の目的で、金属表面に樹脂を被覆することが行われている。

例えば、特開昭60-224523号公報には、あらかじめ形成した樹脂管の外周面に接着剤を塗布した後、該樹脂管を金属管内に挿入し、その後金属管を縮径し、該金属管と樹脂管とを接着させる複合管の製造方法が開示されている。

また、このような被覆金属体を製造するための装置の例として、特開昭62-198447号公報には、金属シートを円管に成形し、その内面に溶融樹脂を円筒状に押出被覆する装置と偏肉調整機構が開示されている。

そして、このような被覆に使用する樹脂としては、耐薬品性、耐食性、耐水性等に優れ、かつ安価であることから塩化ビニル系樹脂がよく用いられている。

(発明が解決しようとする課題)

しかし、金属に塩化ビニル系樹脂を被覆する場合は、塩化ビニル系樹脂が金属に対して接着性を持たないため、該塩化ビニル系樹脂と金属とを強固に接着することができないといった不都合を生じることとなる。

本発明は、係る実情に鑑みてなされたもので、均一な層厚で強固な接着性を有する塩化ビニル系樹脂と金属との樹脂被覆金属体を提供することを目的としている。

(課題を解決するための手段)

本発明の樹脂被覆金属体は、金属表面に、接着層と、該接着層を介して塩化ビニル系樹脂の被覆層とが熔融被覆された樹脂被覆金属体であって、メルトインデックス (190℃、荷重 2.16 kg) が 0.01 以上 5 未満である熱可塑性樹脂の接着層と、重合度 400 以上 1300 未満の塩化ビニル系樹脂の被覆層とからなるものである。

(作用)

接着層としてメルトインデックス (190℃、荷重 2.16 kg) が 0.01 以上 5 未満である熱可塑性樹脂を使用し、被覆層として重合度 400 以上 1300 未満の塩化ビニル系樹脂を使用することで、接着層と被覆層との互いの熔融状態が良好となり、金属表面に均一な状態で強固に接着することとなる。

一方、重合度が 1300 以上であると、成形性が悪くなり好ましくない。また、一般に塩化ビニル系樹脂に用いられる安定剤、加工助剤、滑剤、耐衝撃性改良剤等を必要に応じて添加しても差し支えない。

熱可塑性樹脂としては、金属および塩化ビニル系樹脂に接着性を持つ樹脂で、メルトインデックスが 0.01 以上 5 未満のものが使用される。このような熱可塑性樹脂としては、一般に使用されている熱可塑性樹脂タイプおよびホットメルトタイプの樹脂で、塩化ビニル系樹脂と金属に対して接着性を示すものであれば何れでも差し支えない。

具体的には、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、飽和ポリエステル、ナイロン-11、ナイロン-12、ナイロン-12, 12、ポリアミド共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリクロロブレン、熱可塑性ポリウレタン等や、これらに官能基を導入したものを使用することができる。また、ポリオレフィン、SEBS (スチレン-エ

(実施例)

以下、本発明の一実施例について説明する。

本発明の樹脂被覆金属体は、熱可塑性樹脂と、塩化ビニル系樹脂とを金属表面に熔融被覆し、該金属表面に熱可塑性樹脂の接着層を介して塩化ビニル系樹脂の被覆層を積層したものである。

金属としては、アルミニウム、鉄鋼、銅等の各種金属材料を用いることができる。これら金属の表面は、必要に応じて脱脂、酸洗浄、ブラスチング等の前処理を行って、接着性を阻害する不純物や汚れ等を除去しておく。

塩化ビニル系樹脂としては、塩化ビニル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、エチレン-塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、エチレン-塩化ビニル共重合体より選ばれる少なくとも 1 つであり、その重合度が 400 以上 1300 未満のものが使用される。この重合度としては、特に 500 以上 1100 未満のものが好ましい。重合度が 400 未満であると、成形性が向上するものの、機械的性質、化学的性質が低下して好ましくない。

チレン-ブタジエン-スチレン共重合体)、SEPS (スチレン-エチレン-プロピレン-スチレン共重合体)、SBS (スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体)、SBR (スチレン-ブタジエンゴム) 等の極性の低い樹脂にシラノール基、エポキシ基、カルボキシル基、アミノ基、メルカプト基等の極性官能基を導入したものを使用することができる。さらに、上述したような樹脂に粘着付与剤やワックス等を添加してホットメルト接着剤タイプにしたものや、このような樹脂に塩化ビニル系樹脂を混合したものが挙げられる。

ただし、これらの樹脂の中でも、結晶性の飽和ポリエステル樹脂、ポリアミド系樹脂、ホットメルト接着剤タイプのもの等は、一般的に熔融粘度が低く、メルトインデックスが 5 以上となるものが大部分である。そのため、このような場合は、①金属、金属酸化物、ガラス、カーボン、セラミックス、無機塩等の無機充填剤を添加する、②部分架橋することにより高分子量化する、③熔融粘度の高い熱可塑性樹脂を混合する、等の手段を講

じてメルトインデックスを0.01以上5未満に調整することが可能である。

金属表面に熱可塑性樹脂の接着層と塩化ビニル系樹脂の被覆層とを形成する方法としては、熱可塑性樹脂と塩化ビニル系樹脂とを金属表面に共押出被覆することによって達成することができる。この共押出被覆方法には、①金型の手前で溶融合流させる方法（フィードブロック法）、②金型内で溶融合流させる方法（マルチマニホールド法）、③金型から出て被覆時に合流させる方法（デュアルスロット法）、の3つの方法が考えられる。しかし、①の方法（フィードブロック法）の場合、樹脂間の溶融粘度の差が被覆層、接着層の各層厚に非常にシビアに現れ、均一な層厚を得ることが非常に困難である。また、③の方法（デュアルスロット法）の場合、塩化ビニル系樹脂と熱可塑性樹脂との溶融粘度差が大きい場合でも均一な各層の層厚を得ることが可能であるが、被覆層と接着層との境界面での分子鎖の絡み合いがあまり期待できず、強固な接着が得られないという欠点がある。

このようにして得られた樹脂被覆金属管は、管径が80mm、接着層の熱可塑性樹脂層の層厚が0.4~0.5mm、被覆層の塩化ビニル系樹脂層の層厚が1.5~1.6mmで管周方向にほぼ均一であった。そして、この樹脂被覆金属管のせん断強度を測定して初期密着性を評価した。また、60℃の温水に100時間浸漬後のせん断強度を測定して温水密着性を評価した。その結果、初期密着性は52.3kg/cm<sup>2</sup>、温水密着性は46.9kg/cm<sup>2</sup>であった。

#### 〔第2具体例〕

熱可塑性樹脂として飽和ポリエステル樹脂（東洋紡績社製 商品名バイロン GM400 メルトインデックス17）100重量部と、無機充填材のアエロジル（日本アエロジル社製 商品名A300）18重量部とを混合して得たメルトインデックス0.08の組成物を使用し、その他を上記第1具体例と同様にして樹脂被覆金属管を製造した。

このようにして得られた樹脂被覆金属管は、管

る。そのため、②の方法（マルチマニホールド法）により目的の樹脂被覆金属体を共押出被覆することが好ましい。

次に、樹脂被覆金属体の製造方法の具体例と、これと比較対象とする比較例とを示す。

#### 〔第1具体例〕

金属フープ材を屈曲し、その端部同士を溶接することで真円状の円管を製管した。そして、185℃の金型温度で塩化ビニル系樹脂と熱可塑性樹脂とを溶融合流し、該樹脂を製管後の金属管内周面に連続的に共押出被覆して樹脂被覆金属管を得た。

なお、熱可塑性樹脂としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体（三菱油化社製 商品名VMXL メルトインデックス=0.1）を使用した。

また、塩化ビニル系樹脂としては、塩化ビニル樹脂（徳山積水工業社製 商品名トセエース-SL P-540 重合度540）100重量部と、錫系安定剤3重量部と、溶剤1重量部と、耐衝撃性改良剤2重量部との混合物を使用した。

径が80mm、接着層の熱可塑性樹脂層の層厚が0.5mm、被覆層の塩化ビニル系樹脂層の層厚が1.4~1.5mmで管周方向にほぼ均一であった。また、初期密着性は62.1kg/cm<sup>2</sup>、温水密着性は53.2kg/cm<sup>2</sup>であった。

#### 〔第3具体例〕

塩化ビニル系樹脂として、エチレン-塩化ビニル共重合体（東ソー社製 商品名リュエロンE-650 重合度650）を使用し、その他を上記第1具体例と同様にして樹脂被覆金属管を製造した。

このようにして得られた樹脂被覆金属管は、管径が80mm、接着層の熱可塑性樹脂層の層厚が0.5~0.6mm、被覆層の塩化ビニル系樹脂層の層厚が1.4~1.5mmで管周方向にほぼ均一であった。また、初期密着性は57.8kg/cm<sup>2</sup>、温水密着性は51.5kg/cm<sup>2</sup>であった。

#### 〔比較例〕

接着層の組成物であるアエロジルを添加せず、その他を上記第2具体例と同様にして樹脂被覆金

属管を製造した。

このようにして得られた樹脂被覆金属管は、熱可塑性樹脂と塩化ビニル系樹脂とを均一に同時押し出しすることが困難で、偏肉がひどかった。

(発明の効果)

以上述べたように、本発明によると、接着層と被覆層との互いの熔融状態が良好となり、金属表面に均一な状態で強固に接着することとなるため、接着強度に優れた樹脂被覆金属体が得られる。

特許出願人 積水化学工業株式会社

代表者 廣田 重